

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092293

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 07-247231

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 26.09.1995

(72)Inventor : FUKUOKA HIROKO  
UCHIDA MAKOTO  
SUGAWARA YASUSHI  
EDA NOBUO

(54) ELECTRODE FOR SOLID POLYMER, TYPE FUEL CELL AND FUEL CELL USING THIS ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enlarge the reaction area, and to improve the gas supplying ability so as to provide an electrode for solid polymer type fuel cell, which has high performance, and a solid polymer type fuel cell using this electrode by providing an electrode having the narrow hole structure appropriate for solid polymer type fuel cell.

SOLUTION: In an electrode for solid polymer type fuel cell and a fuel cell using this electrode, narrow holes of a catalyst bed, which is formed of at least the solid polymer electrolyte and carbon powder carrying noble metal catalyst, are formed so that the narrow hole specific volume of narrow holes at 0.04-01.0 $\mu$ m of diameter is set at 0.04cm<sup>3</sup>/g or more, and desirably at 0.06cm<sup>3</sup>/g or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3275652

[Date of registration] 08.02.2002

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92293

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H01M 4/86			H01M 4/86	M
4/88			4/88	K
8/10			8/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-247231

(22) 出願日 平成7年(1995)9月26日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 福岡 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 菅原 靖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

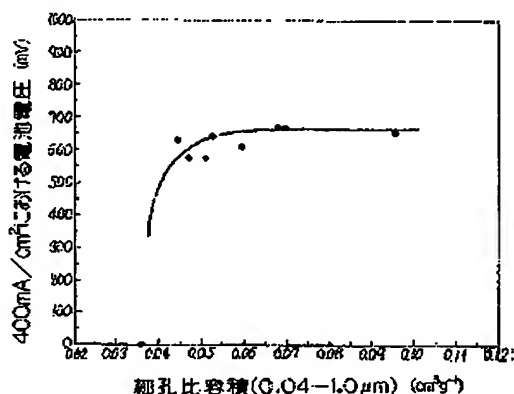
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 固体高分子型燃料電池に適した細孔構造を有する電極を實現することにより、反応面積を拡大し、かつガス供給能を向上させて、高性能な固体高分子型燃料電池用電極と固体高分子型燃料電池を提供する。

【構成】 少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる触媒層の細孔において、直径0.04~0.1.0μmにある細孔比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以上、好ましくは0.06cm<sup>3</sup>/g以上である固体高分子型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を提供する。



(2)

特開平9-92293

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における直径0.04～1.0μmの細孔の比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以上である固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項2】触媒層における直径0.04～1.0μmの細孔の比容積が0.06cm<sup>3</sup>/g以上である請求項1の固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項3】固体高分子電解質膜の両面に電極を配した固体高分子型燃料電池であって、前記電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における直径0.04～1.0μmの細孔の比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以上である固体高分子型燃料電池。

【請求項4】触媒層における直径0.04～1.0μmの細孔の比容積が0.06cm<sup>3</sup>/g以上である請求項3の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料として純水素、またはメタノール及び化石燃料からの改質水素などの還元剤と、空気や酸素などの酸化剤を用いる燃料電池に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池用電極およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池（PEFC）は電解質に固体高分子電解質であるイオン交換膜を用いており、水素を燃料とした場合、負極では（化1）の反応が起こる。

【0003】

【化1】



【0004】また、酸素を酸化剤とした場合、正極では（化2）の反応が起こり、水が生成される。

【0005】

【化2】



【0006】PEFCは常温・常圧で1A/cm<sup>2</sup>以上の高出力が得られる高性能の燃料電池である。この高出力を実現するには電極触媒であるPt粒子と固体高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積の増加と、反応ガスを供給するガスチャネルの形成を考慮した電極設計が重要となる。

【0007】PEFCと類似の貴金属をカーボンに担持した触媒を電極に用いるリン酸型燃料電池（PAFC）用電極の場合、J. Electroanal. Che

2

m., 195 (1985) 81では、直径0.1μm以下の微細な細孔に電解液が保持され、直径が0.1μmより大きい細孔は反応ガスの供給路になるとされている。特開平6-267545号では、リン酸型燃料電池の正極として触媒層の細孔直径0.1μm以下、及び0.1～1.0μmの容積はそれぞれ42%以下、10～100μmの容積は11%以上が有効としている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PEFCの場合では分子レベルで高い高分子を電解質に用いているために、上記従来の低分子であるリン酸のような電解液を用いた燃料電池とは形成される反応場は異なると考えられる。このため、前記特開平6-267545号はリン酸型燃料電池用電極のものであり、PEFC用電極の設計指針とはならない。また、これまでPEFCに適した電極の細孔構造に関する検討は行われていなかった。このため、より高性能なPEFCを実現するために、Pt触媒と固体高分子電解質との接触面積が大きく、かつ反応ガスの供給能が高いPEFC用電極の最適な細孔構造を得ることが必要であった。

【0009】本発明は、上記の課題を解決するものであり、PEFC用電極の触媒層の細孔分布について検討を行い、PEFC用電極の最適な細孔構造を得ることにより、高性能なPEFC用電極およびそれを用いたPEFCを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の固体高分子型燃料電池用電極は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる触媒層を、ガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記触媒層における直径0.04～1.0μmの細孔の比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以上、好ましくは0.06cm<sup>3</sup>/g以上とするものである。

【0011】さらに、固体高分子電解質膜の両面に配した電極の少なくとも一方に前記電極を用いた固体高分子型燃料電池である。

【0012】

【作用】PEFC用電極では固体高分子電解質は直径0.04～1.0μmの細孔部に分布しているといえる。つまり、この細孔部が反応場として機能するものと考えられる。また、この細孔部はリン酸型燃料電池の場合と同様に、水素および酸素の反応ガスの供給路（ガスチャネル）としても機能すると考えられる。よって、PEFCでは、反応場はガスチャネルとしても機能する直径0.04～1.0μmの細孔部に存在するといえる。

【0013】このため、Pt触媒と固体高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積が大きく、かつ反応ガスの供給能が高くなるようなPEFCに最適な細孔分布を求めることにより、より高性能なPEFC用電極及

(3)

特開平9-92293

3

びPEFCを提供することができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0015】（実施例1）固体高分子電解質のアルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の5% Na f i o n 溶液を固体高分子電解質が0.1～1.4mg/cm<sup>2</sup>となるようにn-酢酸ブチルと混合攪拌して4種類の高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。このコロイド状分散液にPt触媒を20～30重量%担持させた炭素粉末を添加し、Pt触媒を担持させた炭素粉末の表面にコロイドを吸着させた。この分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをあらかじめ30～60重量%のフッ素樹脂により被覆されたカーボンペーパー上に塗着し、本発明の電極を作製した。

【0016】これら固体高分子電解質を変化させた電極の細孔構造を明確にするため、細孔分布を水銀圧入法により測定した。

【0017】図1にPt担持炭素粉末を用いて電極の固体高分子電解質を変化させた場合の細孔分布の変化を示す。図より、固体高分子電解質の変化によってピークを持つ直径0.04～1.0μm部分の細孔比容積（微分値）が変化していることがわかる。なお、1.0μm以上の細孔比容積も変化しているが、この部分はカーボンペーパーに起因する細孔部である。

【0018】図2に固体高分子電解質と直径0.04～1.0μmにある細孔比容積の関係を示す。図より、固体高分子電解質の増加によって直径0.04～1.0μmにある細孔比容積は減少することから、固体高分子電解質はこの細孔部に分布したといえる。

【0019】つまり、この細孔部が反応場として機能すると考えられる。また、この直径0.04～1.0μmにある細孔は、リン酸型燃料電池の場合と同様に、水系及び酸素の反応ガスの供給路（ガスチャネル）として機能すると考えられる。よって、PEFCでは反応場はガスチャネルとしても機能する直径0.04～1.0μmの細孔部に存在するといえる。

【0020】（実施例2）実施例1と同様の方法で電極を作製した。この時、Pt触媒の担体である炭素粉末として比表面積や一次粒子径の異なる9種類の炭素粉末を用いた。また、固体高分子電解質は、1.0mg/cm<sup>2</sup>とした。

【0021】この電極をデュボン社製固体高分子電解質膜Na f i o n 115の両面に温度120～200℃、圧力50～100kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスし、本発明の単電池を作製した。

【0022】電極の細孔分布は水銀圧入法により測定した。また、単電池の放電試験は燃料として水系-酸素を用い、常圧、セル温度50℃で行った。

4

【0023】図3に本実施例の電極の直径0.04～1.0μmにある細孔比容積と単電池の850mVにおける電流密度の関係を示す。この結果、細孔比容積の増加に伴って取り出せる電流密度は増加した。活性化分極の支配域である850mVにおける電流密度が増加していることから、細孔比容積とともに反応面積が増加したといえる。

【0024】なお、点Aのカーボンはこの直線から逸脱している。これは電極触媒層の固体高分子電解質添加量は1.0mg/cm<sup>2</sup>と一定であるので、細孔比容積が大きいために固体高分子電解質の連続性が低下して反応面積が減少したためである。固体高分子電解質を1.5mg/cm<sup>2</sup>として最適化すれば細孔比容積が大きくなるのに伴って反応面積を増加させ電流密度も増加し、直線上にのる。（点A'）。

【0025】図4に本実施例の電極の直径0.04～1.0μmの細孔比容積と単電池の400mA/cm<sup>2</sup>における電圧値の関係を示す。細孔比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以上で高い電圧を示し、0.06cm<sup>3</sup>/g以上では電圧はほぼ一定となった。

【0026】図5に本実施例の電極の直径0.04～1.0μmの細孔比容積と単電池の800mA/cm<sup>2</sup>における電圧値の関係を示す。細孔比容積が0.06cm<sup>3</sup>/g以上で高い電池電圧を示した。一方、0.04～0.06cm<sup>3</sup>/gの範囲では細孔比容積に対する電池電圧は電池によりバラツキが見られた。

【0027】400および800mA/cm<sup>2</sup>では濃度分極が支配的となるため、反応面積だけでなく反応ガスの供給能が重要となる。直径0.04～1.0μmにある細孔はガスチャネルとしても機能するので、細孔比容積が0.04cm<sup>3</sup>/g以下ではガス供給能が低いために電池電圧が低くなったと考えられる。

【0028】また、高電流密度域ではガス供給能と同時に生成水の排出能も重要となる。このため800mA/cm<sup>2</sup>における0.04～0.06cm<sup>3</sup>/gの範囲での電池による電圧のバラツキは、各炭素粉末の親水性/疎水性による生成水の排出能が異なるためと考えられる。よって炭素粉末の性質に依存させないためには高電流密度域では0.06cm<sup>3</sup>/g以上の細孔比容積が必要となる。

【0029】なお、本実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチケミカル社製の5%Na f i o n 溶液を用いたが、プロトン交換基を持つ固体高分子電解質であれば上記実施例に限定されるものではなく、分子構造の異なる高分子、例えばパーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いても同様の効果を得られた。

(4)

特開平9-92293

5

6

【0030】また、本実施例の電極作製法は一例を示したものであり、これに限定されるものではない。

【0031】さらに、本実施例では燃料電池の一例として電解質に固体高分子電解質膜を用いた水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、又は酸化剤として空気をを用いた燃料電池に適用することも可能である。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、PEFCに適した細孔構造を明らかにすることにより、Pt触媒の固体高分子電解質との接触面積が大きく、かつ反応ガスの供給能が高い、より高性能なPEFC用電極及びそ\*

\*れを用いたPEFCを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の電極の固体高分子電解質と細孔分布の関係を示す図

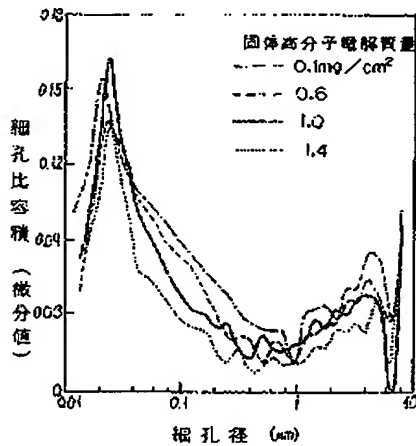
【図2】本発明の実施例の電極の固体高分子電解質と細孔比容積の関係を示す図

【図3】本発明の実施例の電極の細孔比容積と単電池特性との関係を示す図（その1）

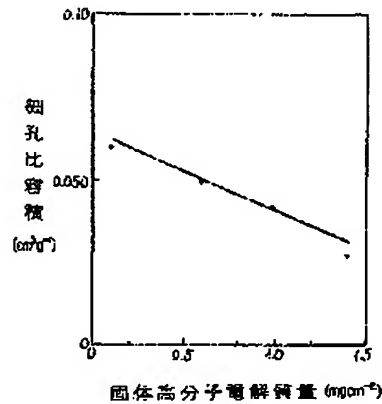
【図4】本発明の実施例の電極の細孔比容積と単電池特性との関係を示す図（その2）

【図5】本発明の実施例の電極の細孔比容積と単電池特性との関係を示す図（その3）

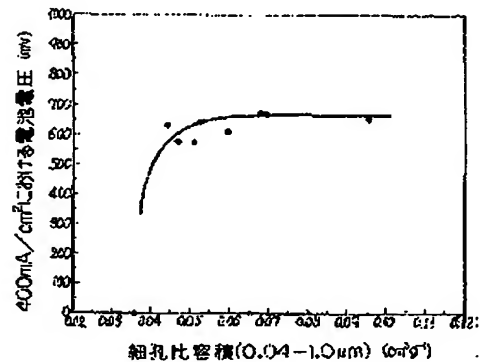
【図1】



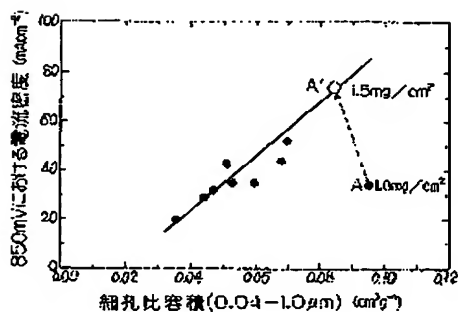
【図2】



【図4】



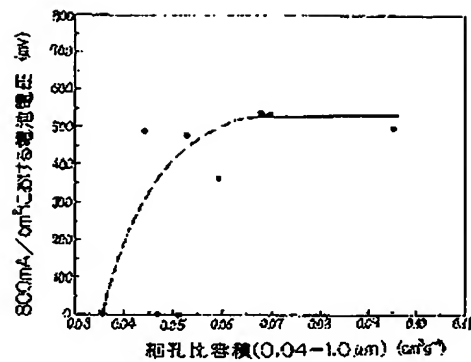
【図3】



(5)

特開平9-92293

【図5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 江田 信夫  
 大阪府門真市大字門真1906番地 松下電器  
 産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**